

第6章 Bi 吸収体を用いた TMC アレイ

電析 Sn を吸収体として用いた TMC では、準粒子の長い寿命によってエネルギー分解能が強く制限された。しかしながら、プロセスは TMC のアレイ化によく最適化されており、準粒子の寿命を短くする結晶構造の吸収体を用いるか、準粒子の発生がない非超伝導体を吸収体として用いることでこの問題は解決されると結論づけた。そこで、吸収体の材料として Bi を用いることとした。

第6章では、開発した Bi-TMC の製作プロセスと得られたエネルギー分解能について述べ、TMC のアレイ化に関する技術的な到達点と今後の可能性について議論する。

第1節 Bi 吸収体

第3章で議論したように、吸収体に要求される条件は

- ・ TES 上にシード層を比較的低温で形成して電析可能であること
- ・ 1~10 μm 程度の厚みで、5.9keV の X 線を 90%以上吸収可能であること
- ・ X 線の吸収効率が 90%以上になる厚さであっても熱容量を小さく抑えられること

である。これに加えて、

- ・ 超伝導状態にならないこと（準粒子を発生しないこと）
- ・ 準粒子の寿命を抑えて TMC の実効的な熱時定数よりも高速に熱化すること

のいずれかを満たす必要がある。これらの条件に見合う材料を検討するため、水溶液から単体で電析可能な材料を図 6.1に示す（ここでは、Nb などあまり特殊なめっき工程によるものは考慮しない）。単体で電析可能な元素のうち、X 線吸収体として重要ないくつかの物性値をまとめたものが表 6.1である。この中で、超伝導体は除外して考えて良い。

H																	He
Li	Be	水溶液から単体析出可能										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

図 6.1 水溶液から単体析出可能な元素

表 6.1 吸収体材料の物性

	原子量	密度 (g/cm ³)	質量吸収係数 (5.9keV) (cm ² /g)	線吸収係数 (cm ⁻¹)	90%吸収厚さ (μm)	90%吸収質量 (g)	Tc (K)	デバイ温度 (K)	γ (J·g ⁻¹ ·K ⁻²)
24 Cr	52.0	7.20	62.3	449	51.33	3.70.E-02		630	28.30
25 Mn	54.9	7.42	72.6	539	42.74	3.17.E-02		410	254.00
26 Fe	55.8	7.86	84.3	663	34.75	2.73.E-02		467	90.00
27 Co	58.9	8.80	97.4	857	26.86	2.36.E-02		445	78.08
28 Ni	58.7	8.85	112.0	991	23.23	2.06.E-02		450	120.00
29 Cu	63.5	8.93	130.0	1161	19.83	1.77.E-02		343	10.81
30 Zn	65.4	7.12	148.0	1054	21.85	1.56.E-02	0.852	327	9.60
31 Ga	69.7	5.90	166.0	979	23.51	1.39.E-02	6.2	320	8.40
32 Ge	72.6	5.40	184.0	994	23.17	1.25.E-02		370	
44 Ru	101.1	12.06	412.0	4969	4.63	5.59.E-03	0.49		32.50
45 Rh	102.9	12.44	433.0	5387	4.27	5.32.E-03		480	48.00
46 Pd	106.4	12.16	455.0	5533	4.16	5.06.E-03		274	88.00
47 Ag	107.9	10.50	478.0	5019	4.59	4.82.E-03		225	6.02
48 Cd	112.4	8.64	502.0	4337	5.31	4.59.E-03	0.56	209	6.10
49 In	114.8	5.51	525.0	2893	7.96	4.39.E-03	3.4	108	15.80
50 Sn	118.7	7.28	547.0	3982	5.78	4.21.E-03	3.72	199	14.70
51 Sb	121.8	6.69	570.0	3813	6.04	4.04.E-03		211	0.93
76 Os	190.2	22.50	401.0	9023	2.55	5.74.E-03	0.65		12.54
77 Ir	192.2	22.50	414.0	9315	2.47	5.56.E-03		420	16.03
78 Pt	195.1	21.37	427.0	9125	2.52	5.39.E-03		240	34.01
79 Au	197.0	19.30	441.0	8511	2.71	5.22.E-03		165	3.49
80 Hg	200.6	13.59	455.0	6183	3.72	5.06.E-03	4.154	71.9	8.93
81 Tl	204.4	11.85	469.0	5558	4.14	4.91.E-03	2.39	78.5	7.19
82 Pb	207.2	11.34	483.0	5477	4.20	4.77.E-03	7.19	105	15.10
83 Bi	209.0	9.80	498.0	4880	4.72	4.62.E-03	3.93	119	0.10

表 6.1 より、単体で電析可能な元素のうち、原子番号が 44 以上の元素であれば、5.9keV の X 線を 90%吸収するために必要な膜厚は 10 μ m 以下で良い。逆に原子番号が 44 未満の元素で 5.9keV の光子を 90%以上吸収させるためには極端に厚い吸収体が必要となる。マッシュルーム型の X 線吸収体がこのように厚くなった場合、熱容量の増加を招くだけでなく、犠牲層のレジストの除去が困難になる。また、成膜の困難さ、構造強度などの面からも吸収体の材料として適していない。

次に、第 2 章で導いた低温における固体の熱容量から、超伝導体以外の材料について、面積を 1cm² とし、90%の X 線吸収効率 (@6keV) に相当する厚さを与えたときの熱容量を求めると、表 6.2 のようになる。表 6.1 によると、Bi は比較的 X 線吸収効率に優れ、4.7 μ m 程度の厚みで十分に X 線を吸収できそうである。また、表 6.2 より、0.2K での熱容量が極めて小さくなる。このため、常伝導金属としては吸収効率一定の条件下で TMC の X 線吸収体として最適である。

従って、準粒子の寿命による問題点の解決策として、Sn のかわりに Bi を吸収体として用いることにした。以下、マッシュルーム構造 Bi 吸収体を用いた TMC を Bi-TMC と記す。

表 6.2 電析可能な常伝導金属と比熱

	電子比熱 (J/g/K)	格子比熱 (J/g/K)	比熱 (J/cm/K)	熱容量 (J/K)
24 Cr	5.66.E-06	6.21.E-13	4.08.E-05	2.09.E-07
25 Mn	5.08.E-05	2.25.E-12	3.77.E-04	1.61.E-06
26 Fe	1.80.E-05	1.52.E-12	1.41.E-04	4.92.E-07
27 Co	1.56.E-05	1.76.E-12	1.37.E-04	3.69.E-07
28 Ni	2.40.E-05	1.70.E-12	2.12.E-04	4.93.E-07
29 Cu	2.16.E-06	3.85.E-12	1.93.E-05	3.83.E-08
45 Rh	9.60.E-06	1.40.E-12	1.19.E-04	5.11.E-08
46 Pd	1.76.E-05	7.54.E-12	2.14.E-04	8.91.E-08
47 Ag	1.20.E-06	1.36.E-11	1.26.E-05	5.80.E-09
51 Sb	1.86.E-07	1.65.E-11	1.24.E-06	7.50.E-10
77 Ir	3.21.E-06	2.09.E-12	7.21.E-05	1.78.E-08
78 Pt	6.80.E-06	1.12.E-11	1.45.E-04	3.67.E-08
79 Au	6.98.E-07	3.45.E-11	1.35.E-05	3.64.E-09
83 Bi	2.00.E-08	9.21.E-11	1.97.E-07	9.29.E-11

† 0.2K、熱容量は 6keV の X 線を 90%吸収する厚さで 1cm²あたりの熱容量

第2節 Bi 吸収体を用いた TMC アレイの製作工程

Sn-TMC のエネルギー分解能を制限していた原因が準粒子の寿命にあることを確認するため、Bi-TMC の基本設計は、吸収体を Bi とする他は Sn-TMC から変更を加えないこととした。Sn-TMC はベースラインの揺らぎから、5.9keV の X 線に対して 56eV 程度のエネルギー分解能が得られると見積もられた。吸収体を変更することで準粒子の問題が改善されれば、56 eV 相当のエネルギー分解能は十分に到達可能と期待できる。したがって、Bi-TMC の製作プロセスは可能な限り Sn-TMC に準じるものとした。

図 6.2 に Bi-TMC の製作プロセスを示す。変化のある部分は Bi の電析⁵⁰⁾の部分だけであるので、それ以外の所は簡単に述べ、Bi 電析のみを詳しく述べる。

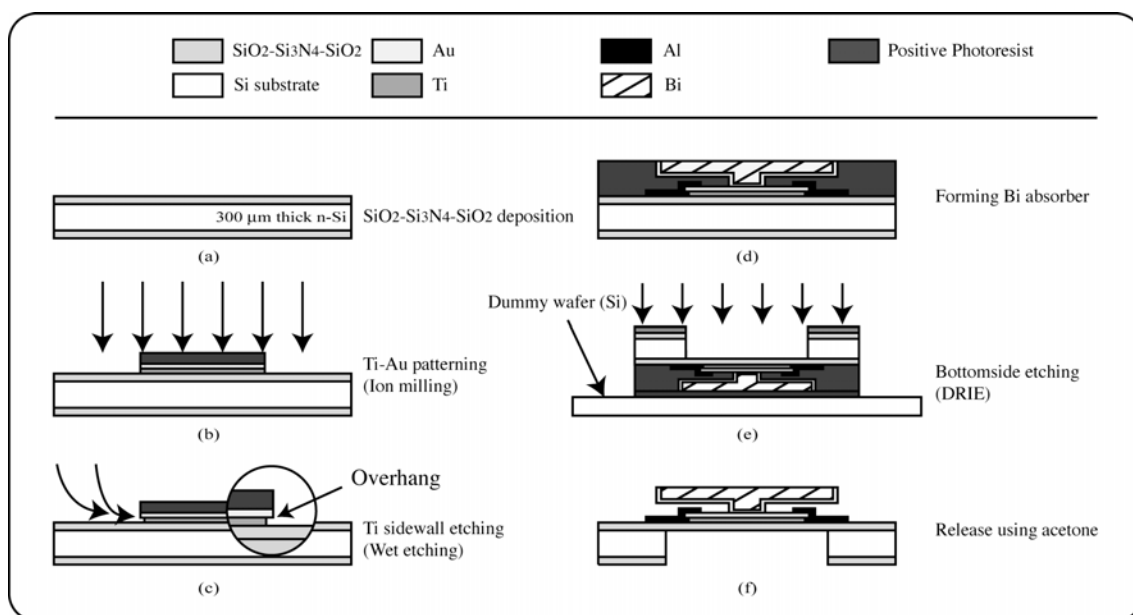


図 6.2 Bi-TMC の製作工程²⁾

表 6.3 Bi 吸収体の電析条件²⁾

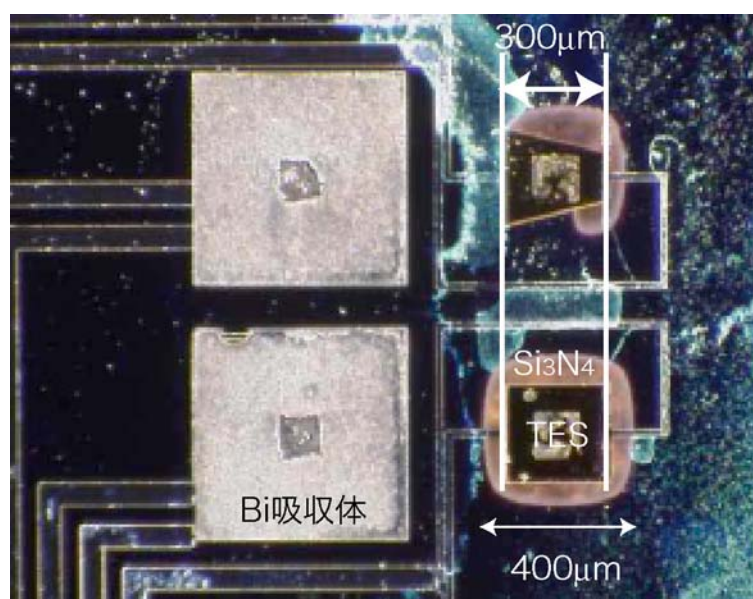
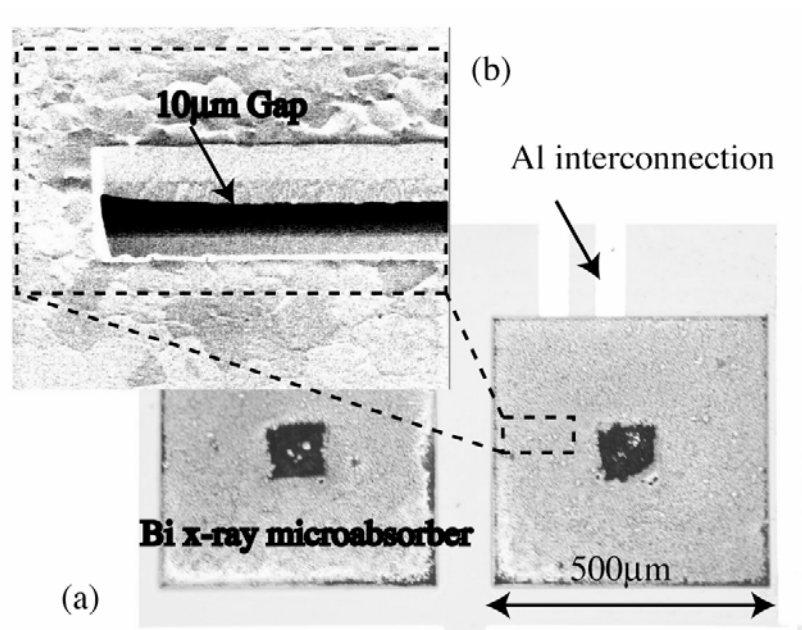
Reagents	Concentration
Bi trioxide	4.36×10^{-2} (mol/l)
Perchloric acid	5.44×10^{-1} (mol/l)
Diethylenetriamine	
pentaacetic acid (DTPA)	1.14×10^{-1} (mol/l)
Sodium n-dodecyl sulfate	500 ppm
Deposition conditions	
Temperature	35 (deg)
pH	2
Current density	25 (mA/cm ²)

図 6.2に示すようにシリコン基板上に Si₃N₄膜を形成し、TES を成膜する (図 6.2(a))。その後レジストをマスクにしてイオンミリングで TES をパターンニングする (図 6.2(b))。側壁効果による超伝導転移の異常を抑えるため、Ti をウェットプロセスでサイドエッチングし、Au をオーバーハングさせる (図 6.2(c))。その後、Al 配線をスパッタリングする。パターンニングはリフトオフプロセスを用いて行う。厚膜のポジレジスト (LA-900、東京応化工業 (株)) を 20μm の厚さにスピコートし、マッシュルームの足のパターンを露光する。次に、マスクを交換し、マッシュルームの傘の部分に露光する。傘の部分に相当するモールドの厚さは露光時間の制御により調節し、深さ 10μm とする。その後、現像工程を経て、マッシュルーム構造のモールドが形成される。ポ

ストベイクの後、シード層となる Au を、電子線蒸着装置を用いて蒸着する。シード層の厚さは 100nm である。ここまでの工程は Sn-TMC の工程を踏襲している。

表 6.3の条件に従って Bi の電析を行う。希硫酸で基板を洗浄し、Pt 製の対極を用い、電位制御はポテンショスタットを用いて行った。最後に表面を研磨する。研磨は機械研磨で、アルミナスラリーを用いる。研磨後の厚さは 8 μ m である（図 6.2(d)）その後、Bi 表面に OFPR-800 500cp を塗布し、保護層を形成する。この状態でダミーウエハに OFPR-800 500cp を用いて基板を貼り付け、乾燥後に、DRIE を用いて裏面からエッチングを行う（図 6.2(e)）。吸収体側の酸化膜でエッチストップし、アセトンでリリースをすることで Bi-TMC が完成する。（図 6.2(f)）

製作した Bi-TMC の外観を図 6.3に示す。



(c)

図 6.3 製作した Bi-TMC

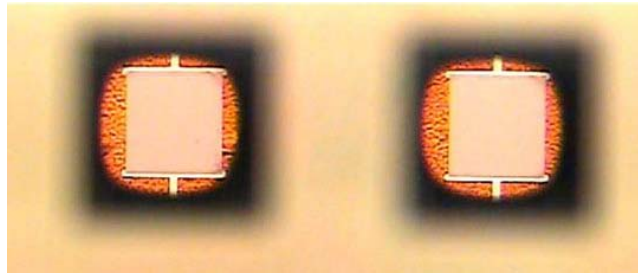


図 6.4 裏面から撮影した Bi-TMC

図 6.3(a)は Bi-TMC を上から見た図であり、Bi 吸収体とその下の基板表面を走る配線が確認できる。図 6.3(b)は評価の終わったサンプルを FIB (Focused Ion Beam)で加工して断面像を観察したものである。Sn 吸収体と同様に基板から完全にリリースされており、自立していることが確認された。図 6.3(c)は、吸収体の下に形成した TES と Si_3N_4 メンブレン上に形成されている様子を示したものである。

また、図 6.4 は図 6.3(c)の Bi-TMC を裏面から TES に焦点を合わせて光学顕微鏡で撮影した写真である。黒く見えるのは Si であり、ウエハの厚さは $300\mu\text{m}$ である。

第3節 Bi-TMC の評価と考察

6.3.1 Bi-TMC の性能評価

製作した Bi-TMC アレイに 5.9keV の X 線を照射してエネルギー分解能の評価を行った。この素子では R-T 特性評価の段階で $\alpha \sim 1000$ という値を達成しており、他の素子よりもかなり分解能が向上することが見込まれた。以下に R-T 特性を示す。

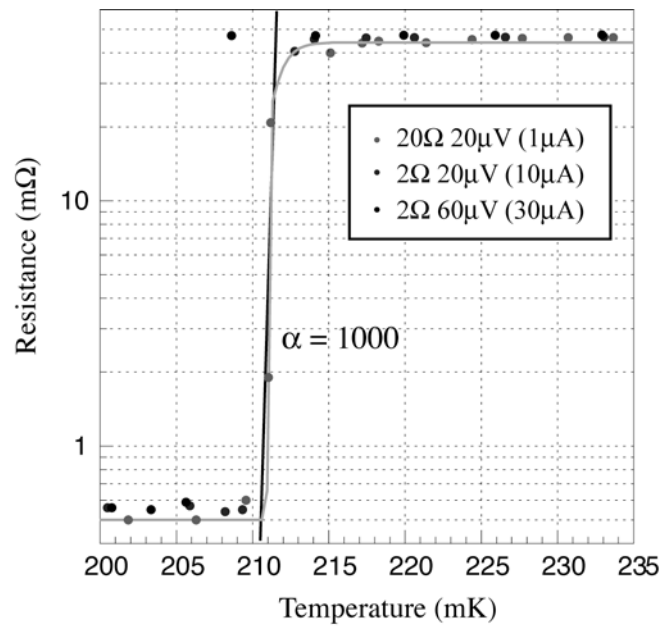


図 6.5 Bi-TMC の R-T 特性

次に熱浴の温度を 80mK に固定し、TES に 0.775 μ V の定電圧を印可した状態で 5.9keV の X 線を照射し、取得した平均パルス波形を示す。読み出し回路は Sn-TMC の時と同様である。

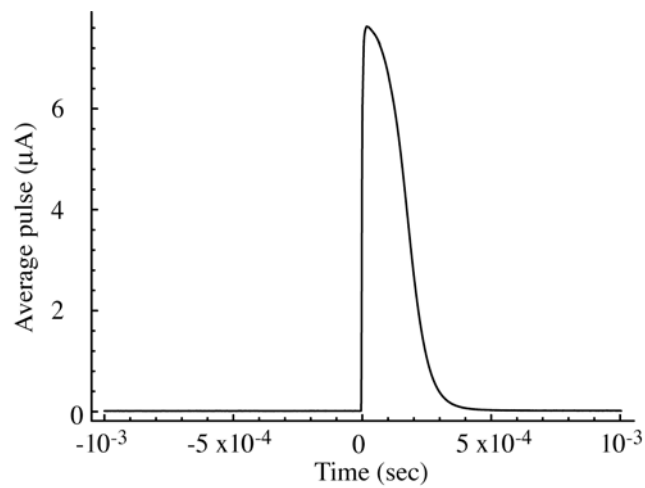


図 6.6 Bi-TMC で取得した平均パルス波形

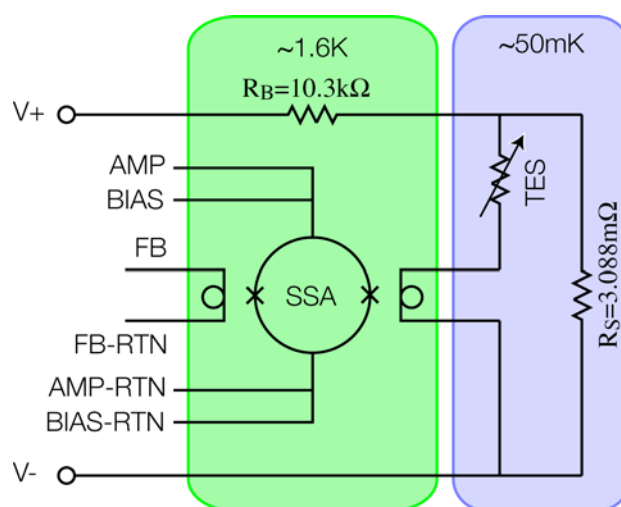


図 6.7 Bi-TMC の読み出しに用いた回路⁴⁶⁾

転移が急峻でノイズレベルも抑えられていたため、X 線の入射によって発生した熱で温度が超伝導遷移端を超えてしまい、パルスの飽和が確認された。このため、パルスの積分値からエネルギーを求めた。これによって得られたエネルギースペクトルを図 6.8 に示す。

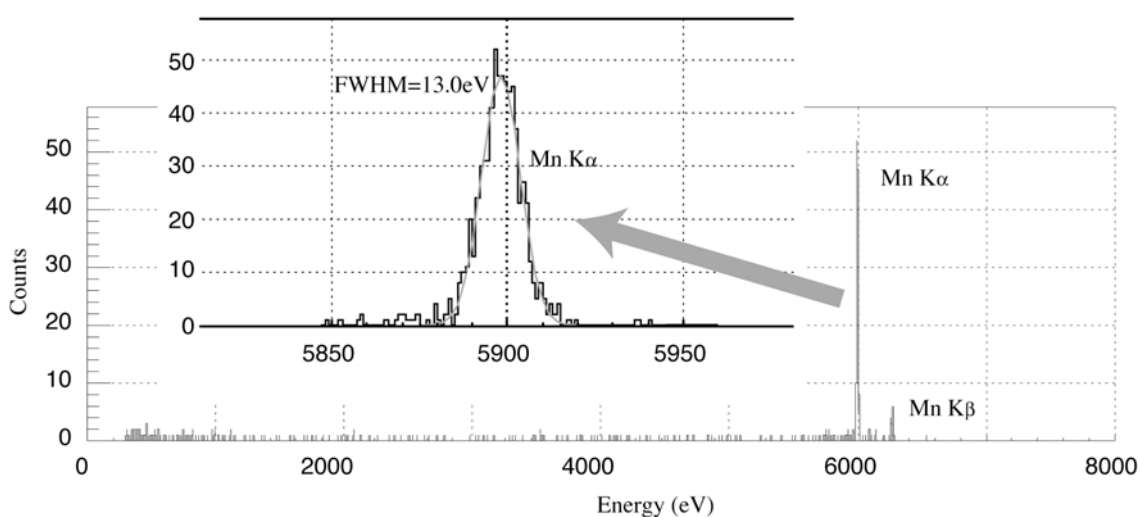


図 6.8 Bi-TMC で得られたエネルギースペクトル¹⁾

最終的なエネルギー分解能としてもっとも良い値で 13eV@5.9keV という多ピクセル化に対応した素子としては極めて高いエネルギー分解能を得た。

6.3.2 Bi-TMC の性能評価にもとづいた製作工程の評価

Bi の吸収体を用いる以外に Sn-TMC のプロセスからの変更点はないことから、TES の感度 α が 1000 まで向上したのは成膜条件の最適化によるものだと考えられる。また、吸収体を Sn から Bi に変更することにより、クーパ対の破壊によって生じる準粒子の問題が解消された。準粒子の発生による熱化の遅延が起きていないことは、図 6.5 の平均パルス波形から確認できる。この二つの効果によって、エネルギー分解能を制限していた問題が解消され、Bi-TMC のエネルギー分解能は 5.9 keV の X 線に対して 13 eV まで向上した。

Bi-TMC の製作工程は低温プロセスを用いること、TES の保護を確実にを行うこと、TES の形状を正方形とすること、吸収体のモールドを確実に除去できること、という § 3.4 で導いた指針に則ったものである。これによって、 α の向上をエネルギー分解能に反映させることができた。

また、吸収体を TES 上に形成する手法は § 4.2 で開発したものである。Sn 吸収体では準粒子の発生がエネルギー分解能を制限し、Bi 吸収体では熱化が高速化されたことで本来のエネルギー分解能を実現できた。この二つの結果は、電析条件の変更によって異なる材料の吸収体を作り分け、それぞれの材料が持つ特性を反映させることが可能であることを意味する。

アレイ化 TMC の製作工程は第 5 章で開発したものと同一である。従って、第 5 章で開発した TMC のアレイ化プロセスが仕様の変更が可能であるという柔軟性に富んだものであり、エネルギー分解能への寄与を低減する目的に向けて最適化されていることを示唆している。

第4節 Bi-TMC までの到達点と今後の見通し

Bi の X 線吸収体を用いた TMC を 2x2 のアレイに配列し、 ΔE (FWHM) $\sim 13.0\text{eV}@5.9\text{keV}$ を得た。これはほぼ目標を達成したと考えて良い。

Bi-TMC では超伝導転移温度 T_c が 210mK だった。4eV@5.9keV 程度のエネルギー分解能を得られている素子では典型的に動作温度が 80 \sim 100 mK であるから、動作温度は 2 倍以上高い。式 (2.19) から、およそのエネルギー分解能は α 、 T 、 C で決まる。

つまり、エネルギー分解能は概ね温度の 1.5 乗に比例し、 $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ に比例する。このこと

を考慮すると、得られたエネルギー分解能は世界的な水準に到達している。

しかも、Bi-TMC ではマッシュルーム構造の吸収体を有するために受光面積が 500 μm

と広く、ピクセルを高密度に敷き詰めることが可能である。よって、アレイ化という点では Bi-TMC はより高い性能に到達できる可能性を持っている。

しかし、再現性良くここまでの分解能を達成できているわけではなく、同じロットで製作した Bi-TMC の中には分解能が $20\text{eV}@5.9\text{keV}$ 程度のものも多かった。今後の課題として、256 素子程度のアレイで 10 eV の性能を実現し、全ての素子が動作するところまで再現性を向上させる必要がある²⁾。

本論文を通して高エネルギー分解能の X 線イメージセンサを実現する技術を実験的に示した。